

# GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA DE UN DEPÓSITO DE CAOLÍN DEL ÁREA DE LOS MENUCOS, PROVINCIA DE RÍO NEGRO

Laura GRECCO<sup>1,2</sup>, Silvina MARFIL<sup>1,3</sup> y Pedro MAIZA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geología-Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca. Email: mlgrecco@criba.edu.ar.

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). INGEOSUR.

<sup>3</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC). INGEOSUR.

## RESUMEN

El área mineralizada Blancón está ubicada a unos 9 km de la localidad de Los Menucos, provincia de Río Negro. El yacimiento de caolín está emplazado en una toba riolítica de la Formación Sierra Colorada de edad triásica media - jurásica media. Se realizaron estudios petrográficos sobre secciones delgadas y análisis químicos de elementos mayoritarios, minoritarios y traza sobre roca total. Además se analizaron las venillas de caolín utilizando MEB, DRX, ATG-TG, IR y análisis isotópicos  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ . La presencia de pirofilita y alunita, el elevado contenido de Ba y Sr, la distribución de los elementos de las tierras raras y los valores  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ , permiten concluir que el caolín se formó por alteración hidrotermal de las tobas riolíticas.

**Palabras clave:** *Alteración hidrotermal, minerales arcillosos, pirofilita, alunita*

## ABSTRACT

*Geochemistry and mineralogy of a kaolin deposit from Los Menucos area, Province of Río Negro*

Mineralized area Blancón is located at 9 km from Los Menucos, Province of Río Negro. It is a kaolin deposit enclosed in a rhyolitic tuff of the Sierra Colorada Formation of Middle Triassic-Middle Jurassic age. In this work petrographic studies and chemical analyses of major, minor and trace elements on bulk samples were carried out. Mineralogical studies by SEM, XRD, DTA-TG and IR were made over kaolin veins, also isotopic analyses  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ . The presence of alunite and pyrophyllite, the high concentrations of Ba and Sr, the REE distribution and the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values allow to conclude that the kaolin was formed from hydrothermal alteration of rhyolitic tuffs.

**Keywords:** *Hydrothermal alteration, argillaceous minerals, pyrophyllite, alunite*

## INTRODUCCIÓN

En la Patagonia argentina (provincias de Río Negro, Chubut y Santa Cruz) existen numerosos yacimientos de caolín que han sido interpretados, según los casos, como de origen residual-sedimentario (Cravero y Domínguez 2001) o derivados de alteración hidrotermal de rocas volcánicas, especialmente de tobas de composición riolítica (Maiza 1972, Maiza *et al.* 2009, Marfil *et al.* 2005, Grecco *et al.* 2012). Los primeros se caracterizan por su gran extensión areal, como los del valle del río Chubut, mientras que los de origen hidrotermal presentan menor extensión, son heterogéneos y bolsonares.

Maiza (1972) estudió varios yacimientos de caolín de la provincia de Río Negro, emplazados en tobas riolíticas muy alte-

radas de la Formación Sierra Colorada que forma parte del Complejo Volcánico-Sedimentario Los Menucos de edad triásica a jurásica media. Labudía y Bjerg (2001) conservan el nombre formacional, pero incorporan a la Formación Sierra Colorada como el sector cuspidal del Grupo Los Menucos con la Formación Vera en la base.

La Formación Sierra Colorada incluye intercalaciones de riolitas y tobas riolíticas alcanzando espesores de cientos de metros. La textura de las tobas es variable, desde aglomerádica, de granulometría muy gruesa, hasta ignimbrítica localmente. Las riolitas tienen textura escasamente fluidal y pasta microgranular, están alteradas parcialmente y es posible reconocer distintos procesos tales como cloritización y carbonatación. En los nive-

les superiores aparece una riolita fluidal, compacta, con escasos fenocristales de cuarzo y sanidina, contenidos en una pasta hialopilitica. A veces desarrolla texturas perlíticas.

Los yacimientos de caolín desarrollados en estas rocas son morfológicamente bolsonares, muy irregulares y tienen un origen hidrotermal. El principal mineral de mena es caolinita, aunque en algunos, cercanos a Los Menucos, se cita la existencia de dickita, con otras especies asociadas como cuarzo, cristobalita, pirofilita, diásporo e illita, entre las más abundantes (Marfil *et al.* 2000).

Numerosos autores han utilizado la geoquímica de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza aplicándola a los procesos de alteración para discriminar el origen de los depósitos de caolín en-



Figura 1: Mapa de ubicación de mina Blancón.

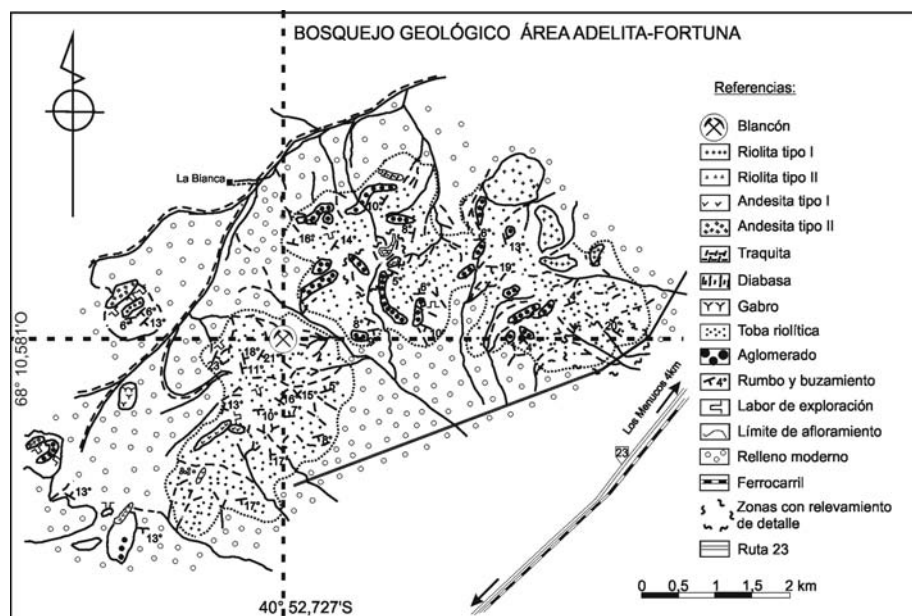


Figura 2: Bosquejo Geológico del área de mina Blancón. Área Adelita- Fortuna (Maiza 1972).

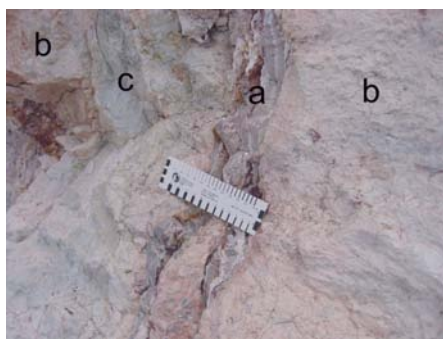


Figura 3: Venillas de caolinita muy puras (a) emplazadas en la toba riolítica caolinizada de la Formación Sierra Colorada (b) y venilla con caolinita y cuarzo (c).

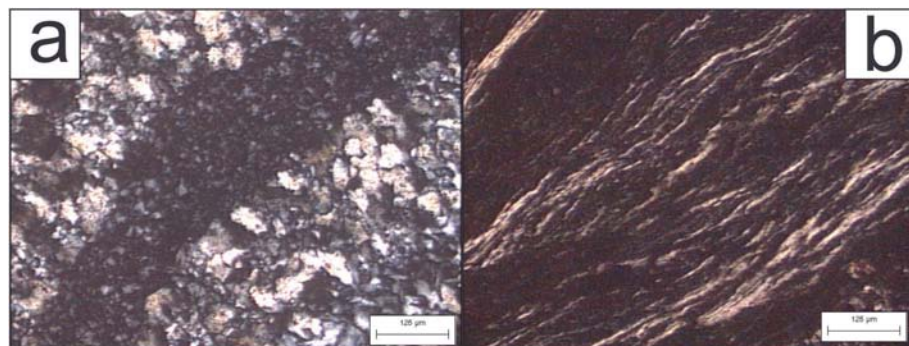


Figura 4: Microscopía óptica. a) Toba caolinizada con cuarzo secundario, atravesada por una venilla de caolinita. b) Alunita.

tre los que pueden mencionarse: Gouveia *et al.* (1993), Dill *et al.* (2000), Galán *et al.* (2007), entre otros. Dill *et al.* (1997) utilizó las relaciones  $Ba + Sr$  vs.  $Ce + Y + La$ ,  $TiO_2 + Fe_2O_3$  vs.  $Cr + Nb$  y  $Zr$  vs.  $TiO_2$  para discriminar entre procesos de caolinización hipogénicos y supergénicos.

Pandarínath *et al.* (2008), estudió los efectos de la alteración hidrotermal sobre los elementos mayoritarios y traza en rocas riolíticas de México y observó un decrecimiento en los contenidos de  $MnO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Ta$ ,  $Rb/Zr$  y  $Rb/Nb$ , y un incremento en  $Zr$ ,  $Nb$  y  $Nb/Y$ .

Michard (1989), menciona que las soluciones hidrotermales tienen concentraciones más bajas de REE que la roca de caja y que a su vez el contenido en estos elementos aumenta a medida que desciende el pH, independientemente de cual sea el tipo de roca o la temperatura.

Los depósitos de origen residual de las provincias de Chubut y Santa Cruz están caracterizados por valores más elevados de  $Fe_2O_3$ ,  $Y$ ,  $Zr$ ,  $Rb$ ,  $U$  y elementos de las tierras raras pesadas (Cravero y Domínguez 1999), mientras que los de origen hipogénico tienen mayores contenidos de  $Sr$ ,  $Pb$ ,  $V$ ,  $S$  y  $P_2O_5$  (Dill *et al.* 1997, 2000). La composición de los isótopos estables de  $O$  y  $D$  en caolinitas pueden contribuir también a entender el origen. Sheppard y Gilg (1996) y Savin y Lee (1988) determinaron que la composición de la caolinita puede reflejar las condiciones geológicas durante su formación, asumiendo que el mineral no sufrió cambios isotópicos después de su depositación. Los valores

de  $\delta^{18}\text{O}$  varían entre +19 y +23 ‰ en caolinitas de origen sedimentario y entre +15 y +19 ‰ en depósitos residuales; estos valores son compatibles con un origen meteórico a temperaturas entre 20 y 25 °C (Murray y Janssen 1984).

Las asociaciones mineralógicas que incluyen pirofilita limitan las condiciones de cristalización. Roy y Osborn (1954), Hemley (1959), Grim (1968), Tsuzuki y Mizutani (1971) mencionan que la temperatura de cristalización de este mineral es superior a 270°C, a presiones mayores a 40 kg/cm<sup>2</sup> y en condiciones ácidas.

El objetivo del presente trabajo es dar a conocer los resultados del primer estudio realizado en el yacimiento “Blancón” del área de Los Menucos, provincia de Río Negro, identificar los principales minerales de alteración, evaluar la distribución de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza y los isótopos de O y D para determinar el origen y compararlo con otros yacimientos de la región.

## UBICACIÓN Y MARCO GEOLÓGICO

El área de Blancón se ubica en el tercio SO de la serranía conocida como Adelita-Fortuna, a unos 9 km de la localidad de Los Menucos, en la provincia de Río Negro (Fig. 1). Litológicamente está formada por lavas y tobas riolíticas, apoyadas sobre un basamento pretriásico (Fig. 2).

La resistencia a la erosión generada por la silicificación dio lugar a la geomorfología de la zona donde se destacan los cerros Pilquín y Plata y se emplazan sectores caolinizados de interés geológico y económico, ubicados a unos 5 km al SO de Los Menucos.

Los procesos de alteración no se desarrollaron de forma homogénea en el área. Se reconocen zonas de mayor intensidad de mineralización, identificadas por una asociación mineralógica de mayor temperatura (dickita, pirofilita) y acidez (alunita), donde el control estructural tuvo influencia decisiva en el desarrollo de cuerpos bolsonares, entre los que se ubica Blancón.

Las riolitas y tobas riolíticas que constitu-

**CUADRO 1:** Análisis químicos de elementos mayoritarios (%) y traza (ppm) sobre roca total y venillas de mina Blancón.

Oxidos %	06	07	09	10	11	13
SiO <sub>2</sub>	48,98	75,24	46,28	50,7	40,22	77,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,18	16,54	38,52	34,92	34,93	14,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,16	0,07	0,17	0,18	0,35
MgO	0,05	n.d.	0,02	0,02	0,05	0,01
CaO	0,04	0,02	0,02	0,04	0,24	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,03	0,02	0,03	0,2	0,01
K <sub>2</sub> O	0,01	0,02	0,01	0,06	1,45	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,21	0,01	0,07	0,4	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,09	0,01	0,05	0,81	0,13
SO <sub>3</sub>	0,17	0,15	0,11	0,27	6,64	0,31
CO <sub>2</sub>	0,11	0,22	0,07	0,11	0,22	n.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
LOI	14,2	7,6	14,9	13,8	19,9	6,8
Elementos (ppm)	06	07	09	10	11	13
Sc	1	3	n.d.	2	24	6
Ba	2310	258	1720	362	4732	2236
Be	1	1	1	1	1	1
Co	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2
Cs	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3
Ga	32,1	15,3	42,1	34,9	60,7	22,4
Hf	0,8	3,3	0,2	2	37,2	7,2
Nb	2,9	15,4	0,5	5,8	26,2	17,3
Rb	0,2	1,3	0,1	0,3	18,3	1,9
Sn	1	3	1	3	47	10
Sr	76,3	647,2	45,1	324,6	5017,6	989,2
Ta	0,1	1,1	0,1	0,4	0,5	1
Th	1,6	11,8	0,5	5,3	52	17,9
U	0,4	2,5	0,2	1,3	15,7	4,1
V	39	23	57	60	56	30
W	1,8	3,8	3,1	3,7	10,1	7,6
Zr	25	132,9	14,1	79,4	2475,1	428,4
Y	0,5	3,6	0,4	2	50,7	14
La	3,9	37,2	1	14,5	141,7	37,8
Ce	5,6	55,8	1,7	20,2	305,1	63,4
Pr	0,43	4,94	0,18	1,88	59,38	6,3
Nd	1,1	12,4	0,5	5,6	300,4	17,8
Sm	0,08	0,85	0,12	0,45	30,12	2,35
Eu	0,02	0,12	0,02	0,08	3,62	0,36
Gd	0,15	0,71	0,11	0,5	17,11	2,26
Tb	0,01	0,08	0,01	0,05	2,01	0,33
Dy	0,08	0,55	0,06	0,31	9,31	2,02
Ho	0,02	0,13	0,02	0,07	1,65	0,49
Er	0,09	0,51	0,04	0,21	4,36	1,63
Tm	0,01	0,09	0,01	0,05	0,67	0,27
Yb	0,14	0,6	0,05	0,31	4,48	1,83
Lu	0,01	0,1	0,01	0,05	0,63	0,29
Mo	0,7	0,3	0,1	0,4	0,4	2,2
Cu	2,3	3,1	2,7	3,4	33,8	6,4
Pb	2,1	2,7	0,6	4,9	27,9	15,2
Zn	1	8	1	1	1	1
Ni	0,6	0,6	0,9	0,8	3,7	0,8
As	0,7	1,3	0,5	2,3	25,1	3,9
Sb	0,5	0,2	0,1	0,2	3	1,1
Au	0,8	0,5	0,6	5,6	0,5	9,3

\* Muestra 06: venilla de caolinita pura, 09: venilla de caolinita con cuarzo subordinado, 07 y 13: toba riolítica caolinizada, 10: zona rica en pirofilita, 11: zona rica en alunita.

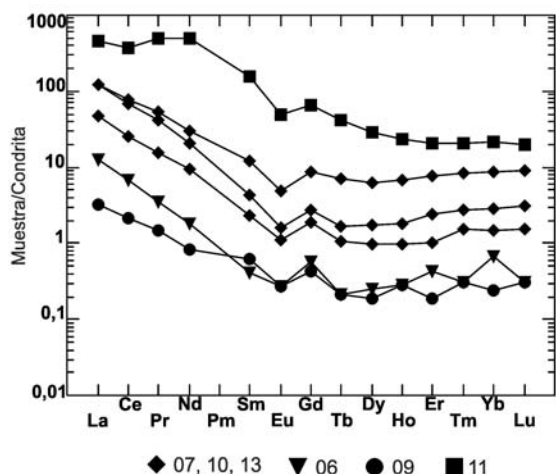


Figura 5: Diagramas REE normalizados a condrita (Boynton 1984) para las muestras de mina Blancón.

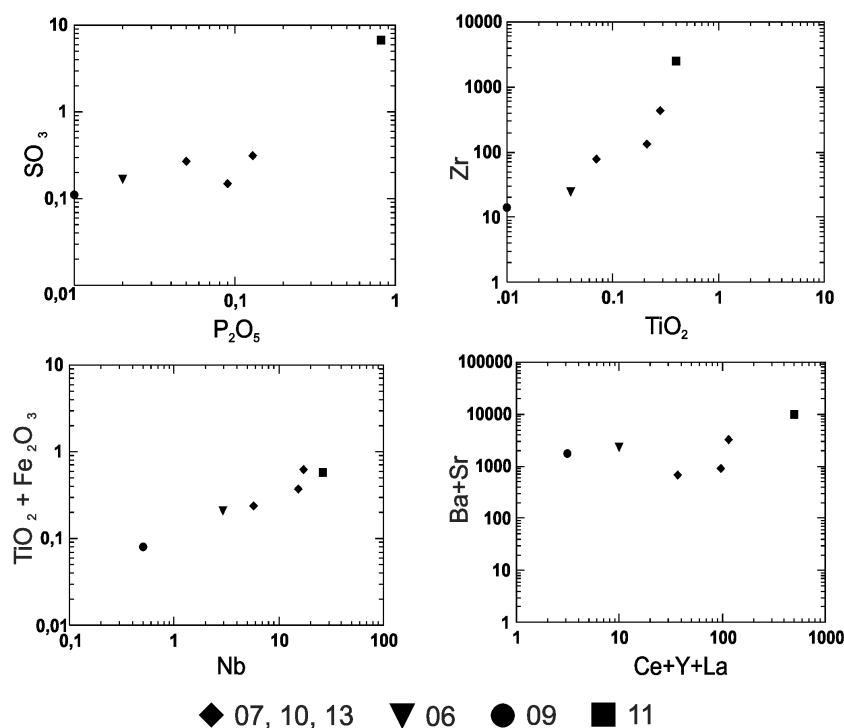


Figura 6: Relaciones  $(\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  vs.  $(\text{Cr} + \text{Nb})$ ,  $\text{Zr}$  vs.  $\text{TiO}_2$ , y  $(\text{Ba} + \text{Sr})$  vs.  $(\text{Ce} + \text{Y} + \text{La})$ .

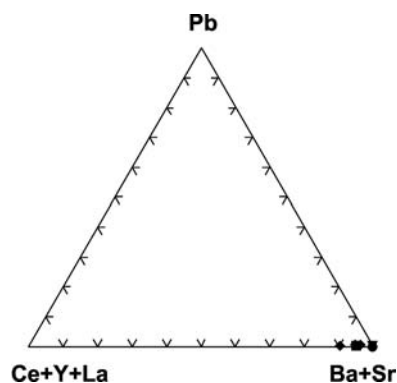


Figura 7: Diagrama ternario  $\text{Ce} + \text{Y} + \text{La}$  vs.  $\text{Ba} + \text{Sr}$  vs.  $\text{Pb}$ .

yen las rocas de caja de estos yacimientos son parte de la Formación Sierra Colorada de edad neotriásica (Labudía y Bjerg 2001).

## MATERIALES

En Blancón se han desarrollado labores de exploración en las que se colectaron muestras, tanto de la roca mineralizada como de las venillas de caolinita, en sectores que aún conservan la textura original y en aquellos totalmente masivos donde los minerales arcillosos reemplazan

la roca riolítica. En la figura 3 se muestra dos venillas de caolinita discordantes, una muy pura (a), emplazada en la toba riolítica caolinizada (b) y otra con cuarzo (c).

## MÉTODOS ANALÍTICOS

Para el estudio petrográfico y textural se utilizó un microscopio petrográfico Olympus B2-UMA trinocular. La composición mineralógica se determinó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Rigaku D-Max IIIc, con radiación de  $\text{Cu-K}\alpha$  y monocromador de grafito operado a 35 kV and 15 mA, del Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur (UNS). Los difractogramas se realizaron entre  $2^\circ$  y  $60^\circ 2\theta$ . Los análisis químicos sobre roca total y del material de las venillas para la determinación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza se realizaron por espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) en ACME (Canadá). Se seleccionaron muestras de caolinita pura para el análisis isotópico  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de infrarrojo (IR) (y análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATG - TG). Los mismos se realizaron en Actlabs (Canadá), CCT-CONICET Bahía Blanca, Departamento de Química (UNS) y Departamento de Geología (UNS) respectivamente. Los resultados isotópicos se presentan como  $\delta$  ‰ con respecto al SMOW (*standard mean ocean water*). La reproducibilidad de los resultados es mayor que  $\pm 0,5$  ‰ para O y  $\pm 10$  ‰ para D.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mineralización en la mina Blancón se desarrolla en tobas riolíticas alteradas por procesos epigenéticos, dando lugar a la formación de un cuerpo de características mineralógicas interesantes aunque de dimensiones aún no exploradas, constituido por una asociación de caolinita y cuarzo con cantidades menores de alunita y pirofilita. Las labores de exploración exponen una estructura bolsonar,



**CUADRO 2:** Difracción de rayos X.

Mineral/muestra	6		7		9		10		11		13	
	d(Å)	I%	d(Å)	I%	d(Å)	I%	d(Å)	I%	d(Å)	I%	d(Å)	I%
Pirofilita	---	---	---	---	---	---	9,13P	3	---	---	---	---
Caolinita	7,11C	62	7,13C	18	7,15C	46	7,11C	43	---	---	7,13C	3
Caolinita-alunita	---	---	5,7C	0,5	---	---	---	---	5,70 A	6	---	---
Alunita	---	---	---	---	---	---	---	---	4,94A	12	---	---
Caolinita	4,44C	13	4,43C	5	4,44C	7	4,44C	14	4,45C	14	4,44C	1,2
Caolinita	4,35C	18	---	---	4,35C	8	4,33C	16	4,35C	15	---	---
Caolinita-cuarzo	---	---	4,26Q	18	---	---	4,24C	21	4,26Q	9	4,24Q	16
Caolinita	4,17C	13	---	---	4,17C	2	4,16 C	1	4,17C	9	---	---
Caolinita	3,73C	3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Caolinita	3,57C	100	3,57C	30	3,57C	100	3,57C	100	3,54C	100	3,57C	7
Caolinita	---	---	---	---	---	---	---	---	3,49A	11	---	---
Caolinita-cuarzo	3,34C	74	3,34Q	100	3,34Q	3	3,34Q	98	3,34Q	63	3,34Q	100
Caolinita	---	---	---	---	---	---	---	---	3,11 C	2	3,11C	0,4
Pirofilita-alunita	---	---	---	---	---	---	2,98P	2	2,98A	49	---	---
Caolinita	---	---	2,96C	1	---	---	---	---	---	---	---	---
Alunita	---	---	---	---	---	---	---	---	2,89A	4	---	---
Caolinita	2,56C	15	2,56C	3	2,56C	8	2,56C	13	2,57C	13	2,57C	1
Caolinita-pirofilita	2,53C	9	---	---	---	---	2,53P	10	2,54C	14	---	---
Caolinita	2,49C	17	2,50C	2	2,50C	9	2,49C	15	2,50C	16	2,49C	1
Cuarzo	---	---	2,46Q	8	---	---	2,46Q	9	2,46Q	4	2,46Q	7
Caolinita	2,39C	13	2,39C	3	2,39C	13	2,39C	14	2,39C	12	---	---
Caolinita-pirofilita	2,34C	24	2,34C	5	2,34C	14	2,34P	26	2,34C	22	2,34C	2
Caolinita-pirofilita	2,29C	18	2,29C	5	2,30C	8	2,29P	16	2,29C	19	2,29C	7
Caolinita-cuarzo	2,24C	2	2,24C	4	---	---	2,24Q	3	---	---	2,24C	3
Caolinita-alunita	2,20C	2	2,21C	1	2,20C	5	---	---	2,21A	6	---	---
Caolinita-pirofilita	2,20C	2	---	---	2,20C	5	2,20P	2	---	---	---	---
Caolinita	2,13C	6	2,13C	6	---	---	2,13C	7	2,13C	3	2,13C	6
Caolinita	1,99C	8	1,99C	4	---	---	1,99C	8	1,99C	7	1,99C	4
Caolinita	1,94C	3	---	---	1,94C	2	1,94C	3	1,94C	3	---	---
Caolinita	1,90C	2	1,90C	1	1,90C	1	1,90 P	2,5	1,90C	14	1,90C	0,3
Caolinita-pirofilita	1,84C	3	1,84C	1	1,84C	2	1,84 P	2	---	---	---	---
Caolinita-cuarzo	1,82C	7	1,82Q	11	---	---	1,82Q	9	1,82Q	7	1,82Q	11
Caolinita	1,79C	5	1,79C	2	1,79C	7	1,79C	5	1,79C	4	---	---
Alunita	---	---	---	---	---	---	---	---	1,75A	8	---	---
Caolinita	1,68C	4	1,68C	4	1,68C	2	1,68C	3	---	---	1,68C	3,5
Caolinita-alunita	1,66C	9	1,66C	2	1,66C	6	1,66C	9	1,66A	10	1,66C	2
Caolinita	1,62C	5	---	---	1,62C	2,5	1,62C	4	1,62C	5	1,62C	0,3
Caolinita-pirofilita	1,58C	2	---	---	1,58C	1	1,58 P	2	1,58 C	2	---	---

\* Muestra 06: venilla de caolinita pura, 09: venilla de caolinita con cuarzo subordinado, 07 y 13: toba riolítica caolinizada, 10: zona rica en pirofilita, 11: zona rica en alunita.

con elongación NE-SO en cuya proyección hacia el sur se encuentran manifestaciones conocidas como mina Amanda y hacia el norte, mina Fortuna y Burbuja, con mineralogía similar. A partir de estas estructuras, la mineralización se difunde hacia la toba riolítica en forma continua, limitándose solo en los niveles superiores por la silicificación que litifica a la toba y pasando en transición a los niveles inferiores propilitizados.

Si bien el rumbo y buzamiento local de la toba riolítica son muy irregulares y variables, arealmente se observa una dirección

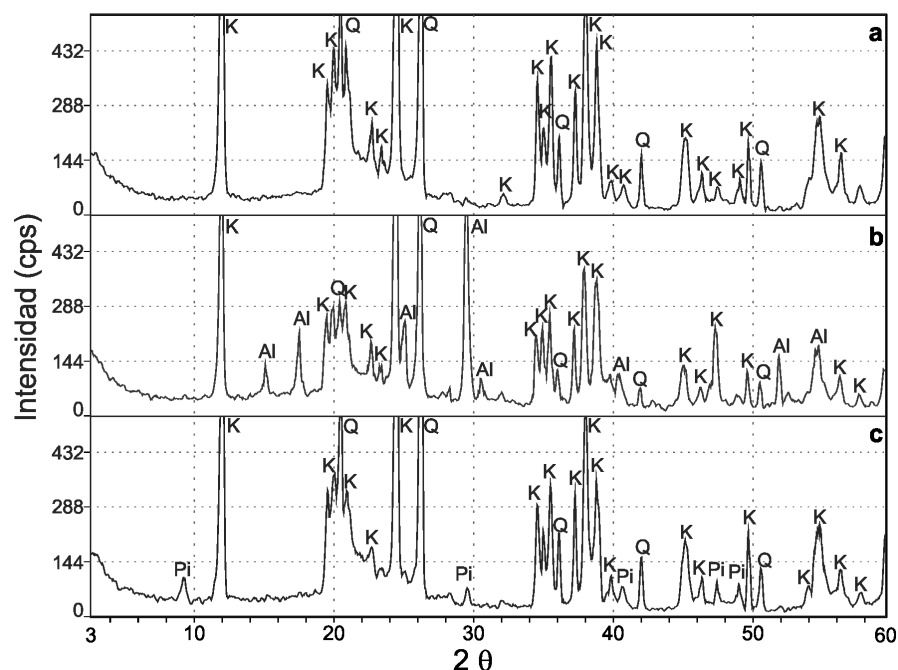
general NNE-SSO con un buzamiento aproximado de 10° al NO.

### Petrografía

La toba riolítica presenta fractura irregular, textura fluidal y sectores con pasta microgranular. Contiene abundante biotita, fenocristales de cuarzo de hasta 3 mm, sanidina y oligoclasa. Los feldespatos y mafitos están alterados diferencialmente según la cercanía con el núcleo mineralizado y son abundantes los óxidos de hierro con distribución irregular. En algunos sectores alejados del núcleo mi-

neralizado, la pasta conserva abundante vidrio volcánico, a veces con textura perlítica. Los clastos líticos presentan tamaño variable (0,01 a 2 mm) aunque pueden alcanzar los 5 cm o mayores, constituyendo niveles aglomerádicos.

La caolinita se presenta masivamente, reemplazando fenocristales y pasta, obliterando la textura original de la roca y también en venillas, en sectores donde la pureza es excepcional. El único mineral original de la toba relíctico, es el cuarzo anhedral, fracturado y con evidencias de corrosión. Es abundante el cuarzo secun-



**Figura 8:** Difractometría de rayos X. a) Muestra total. Caolinita (K), con menor contenido de cuarzo (Q). b) Zona rica en alunita (Al). c) Zona con pirofilita (Pi).

dario, de grano fino, distribuido en la pasta. Los mafitos sólo conservan la morfología debido a la movilización del hierro hacia las zonas periféricas. En la figura 4a se observa la roca caolinizada con cristalización de cuarzo secundario, atravesada por una venilla de caolinita pura. No se reconocen relictos texturales ni otros minerales de la roca original.

Se identificaron zonas ricas en alunita. Este mineral fue observado al microscopio (Fig. 4b) y determinado por DRX y análisis químicos.

### Composición química

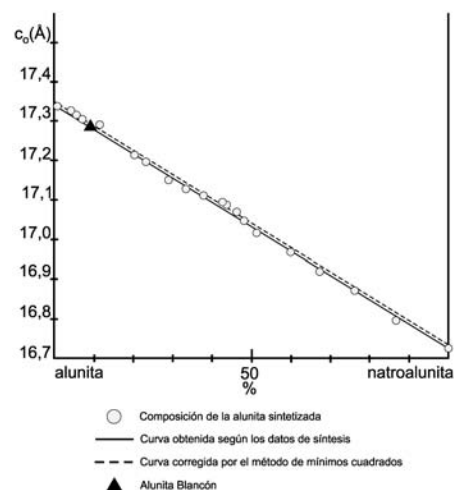
En el cuadro 1 se muestra los resultados de los análisis químicos de elementos mayoritarios, minoritarios y traza de las muestras del área explorada. Las muestras con mayor contenido de sílice corresponden a la zona silicificada del depósito. En la muestra 11 se identificó un mineral de la serie alunita - natroalunita por microscopía óptica. Teniendo en cuenta que el contenido de  $\text{SO}_3$  en esta muestra es de 6,64 %, el de  $\text{Na}_2\text{O}$  0,20 % y  $\text{K}_2\text{O}$  1,45 % se calculó que contiene 27 % de alunita. Los elevados valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se observan en algunas de las muestras estudiadas se correlacionan con el aumento

en el grado de alteración de la roca siendo más notorio en la zona de caolinita-alunite. El  $\text{SO}_3$  varía entre 0,11 y 6,64 % y el  $\text{P}_2\text{O}_5$  entre 0,01 y 0,81 %. El resto de los elementos minoritarios están ausentes o en muy bajas concentraciones. Los valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  hallados para las muestras de las venillas (06 y 09) son similares a los teóricos calculados para caolinita pura.

Se observa que existe una correlación muy buena entre el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Nb, Ba, Sr, Zr y la pérdida de peso.

En las venillas de caolinita pura, las concentraciones de Sr y Ba son elevadas, varían entre 1720 y 2310 ppm para Ba y en la muestra que contiene alunite éste llega a concentraciones de 4732 ppm. Esto se debe a que el Ba ( $r = 1,34 \text{ \AA}$ ) es capturado por minerales potásicos, ocupando posiciones del elemento alcalino cuyo radio iónico es similar ( $r = 1,33 \text{ \AA}$ ). El Ba y Sr pueden sustituirse en la alunite reemplazando en este caso al elemento mayoritario K.

En todas las muestras analizadas, el diagrama REE normalizado a condrita (Boyn-ton 1984) (Fig. 5) presenta un marcado enriquecimiento de tierras raras livianas respecto de las pesadas (escasa variación)



**Figura 9:** Relación de la composición de la serie alunite-natroalunite y  $c_0$  (Maiza y Mas 1981).

y una anomalía negativa de europio. No hay anomalías positivas de Ce, característico de depósitos residuales o meteóricos (Cravero y Domínguez 2001). Si bien se observa un paralelismo en las muestras, la 11 (rica en alunite) tiene los mayores valores y las de caolinita pura (06 y 09) los más bajos. Según algunos autores (Parsapoor *et al.* 2009) este comportamiento se debe a la entrada de las tierras raras livianas junto con Y, U y Pb en la estructura cristalina de los minerales de la serie alunite-jarositita sustituyendo al K y Al.

Los elementos traza Zr, Ti, Y y Nb son considerados inmóviles durante distintos procesos mineralogénicos, y son ampliamente usados para distinguir tipos de rocas volcánicas que sufrieron procesos de caolinización. Según Dill *et al.* (1997), el caolín formado por alteración hidrotermal presenta enriquecimiento en S, Ba y Sr mientras que el Cr, Nb y Ti y los lantánidos tienden a concentrarse en caolinites formados a partir de procesos meteóricos. La distinción entre caolinización supergénica e hipogénica se puede realizar utilizando los pares  $\text{SO}_3$  vs.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Zr vs.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  vs. Cr+Nb y Ba+Sr vs. Ce+Y+La (Dill *et al.* 1997). En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos para mina Blancón:

$\text{SO}_3$  vs.  $\text{P}_2\text{O}_5$ : Los altos contenidos de S y P se deben a la presencia de alunite. El contenido de  $\text{SO}_3$  varía entre 0,11 y 6,64% mientras que el de  $\text{P}_2\text{O}_5$  entre 0,01 y

0,81% mostrando una buena correlación positiva entre ambos.

**Zr vs.  $\text{TiO}_2$ :** En los depósitos de caolín hipogénico los valores de  $\text{TiO}_2$  oscilan entre 0,1 y 1% y los de Zr entre 15 ppm y 120 ppm (Dill *et al.* 1997, 2000). En mina Blancón, para las venillas de caolín puro las concentraciones de  $\text{TiO}_2$  varían entre 0,01 y 0,04% y las de Zr entre 14 y 25 ppm.  **$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  vs. Cr+Nb:** Ambas relaciones se encuentran en muy bajas proporciones. Los contenidos de  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  son menores al 1% mientras que los de Cr+Nb no superan los 100 ppm. Los depósitos de caolín supergénicos se caracterizan generalmente por presentar altas concentraciones de Cr+Nb (mayor de 100 ppm) y  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (mayor de 1%) mientras que en los hipogénicos los contenidos en estos elementos son inferiores a los valores mencionados (Dill *et al.* 1997, 2000).

**Ce+Y+La vs. Ba+Sr:** Los valores de Ba+Sr son muy altos mientras que las tierras raras livianas y el Y presentan valores muy bajos.

En el diagrama ternario Pb-(Ce+La+Y)-(Ba+Sr) de la figura 7 se observa que todas las muestras caen en el vértice Ba+Sr confirmando el origen hipogénico (Dill *et al.* 1997).

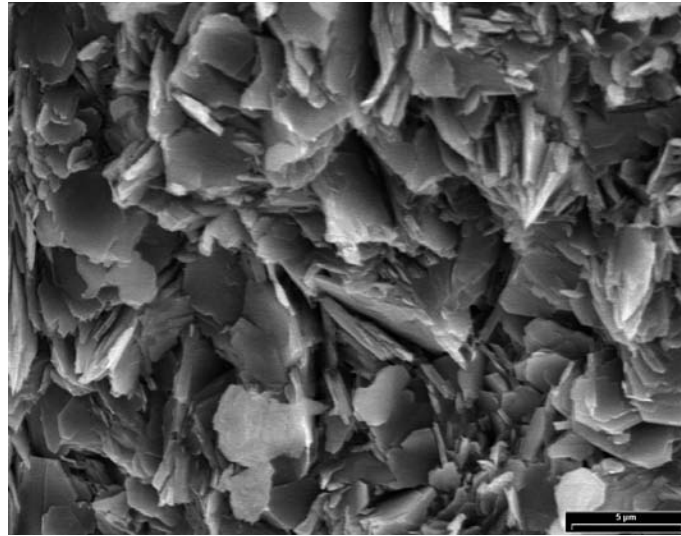
### Difractometría de rayos X (DRX)

Por DRX se identificó caolinita, cuarzo, alunita-natroalunita y pirofilita (Cuadro 2). La figura 8a muestra el difractograma de la toba riolítica caolinizada. Se reconocen las principales reflexiones correspondientes a caolinita (K) y cuarzo (Q). En la figura 8b, además, se observan las reflexiones características de la alunita (Al). En la figura 8c se reconocen las principales reflexiones de pirofilita (Pi).

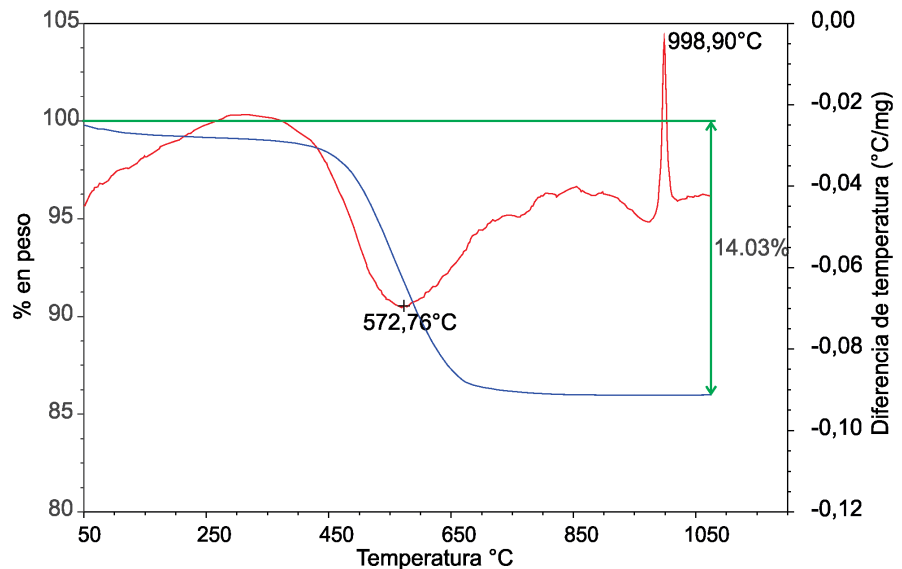
Utilizando las reflexiones basales (006 y 009) de alunita, se calculó el valor de  $c_0 = 17,29 \text{ \AA}$  en base a la recta determinada por Maiza y Más (1981). Se concluyó que la composición es alunita<sub>91</sub> - natroalunita<sub>09</sub> ( $\text{K}_{,91}\text{Na}_{,09}\text{Al}_3(\text{SO}_4)$ ) (Fig. 9).

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

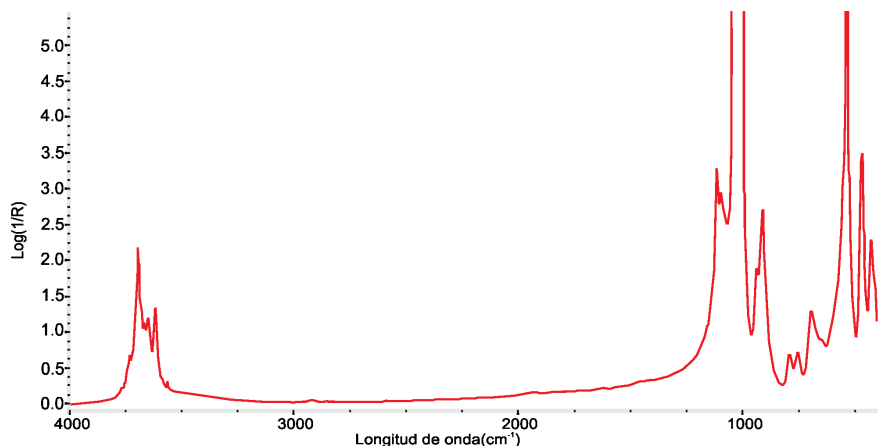
En la figura 10 se muestra la morfología



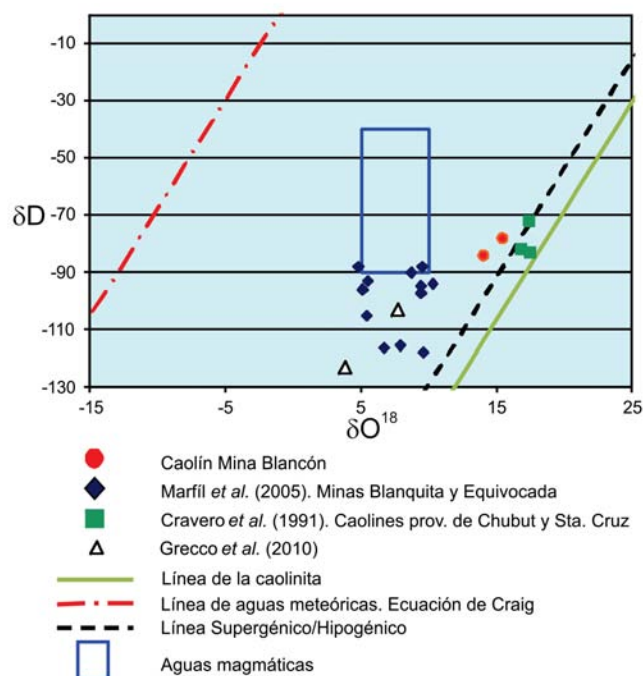
**Figura 10:** Grandes paquetes de caolinita observados con microscopio electrónico de barrido.



**Figura 11:** Diagrama (AGT-TG) de la caolinita.



**Figura 12:** Diagrama de infrarrojo para la caolinita.



**Figura 13:** Diagrama  $\delta D$  vs.  $\delta^{18}O$  de las muestras de venilla de mina Blancón. Comparación con otros yacimientos de caolín de la Patagonia.

típica de la caolinita, con cristales bien desarrollados y prácticamente pura.

### Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA TG)

En la figura 11 se observa un pico endotérmico en 573 °C correspondiente a la eliminación del (OH) de la estructura de la caolinita y un pico exotérmico de 998 °C. La pérdida de peso de la muestra analizada es de 14,03 %, valor muy cercano al contenido de H<sub>2</sub>O teórico para una caolinita casi pura.

### Espectrometría de infrarrojo (IR)

La figura 12 muestra el diagrama IR de la caolinita de Blancón con bandas de absorción en 3.698 cm<sup>-1</sup>, 3.658 cm<sup>-1</sup> y 3.620 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la vibración O-H característicos de este mineral. Las bandas entre 400 y 600 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Al-O y entre 1000 y 1100 cm<sup>-1</sup> a las vibraciones Si-O.

### Isótopos de O e H

Para realizar los estudios isotópicos se tomaron muestras representativas del núcleo de la zona mineralizada. Los valores  $\delta^{18}O$  y  $\delta D$  varían entre 14 y 15,4 ‰ y entre -78 y -84 ‰ respectivamente. En figura 13 se muestran los resultados obtenidos y se comparan con los indicados por Marfil *et*

*al.* (2005) para minas Blanquita y Equivocada y Grecco *et al.* (2012) para mina Adelita, todos yacimientos de caolín de origen hidrotermal y por Cravero y Domínguez (1991) para caolines de origen meteórico. Se estima que la temperatura de los fluidos que dieron lugar a la mineralización fue de 270 °C. Temperaturas mayores no son razonables ya que la caolinita coexiste con pirofilita y valores más bajos no serían compatibles con la presencia de pirofilita. Si bien los valores isotópicos de en la caolinita de Mina Blancón son superiores a los del resto de los yacimientos del área de Los Menucos estudiados en trabajos previos (Marfil *et al.* 2005, 2010), permiten ubicarlos en el campo hipogénico. La variación en la composición isotópica podría indicar: a) que los fluidos involucrados en los procesos de caolinización son de origen superficial pero isotópicamente equilibrados con rocas magmáticas a alta temperatura; b) cambios en la temperatura durante el proceso de caolinización; c) cambios en la composición isotópica de los fluidos hidrotermales durante la precipitación de caolinita; d) cambios en la relación agua roca durante el proceso de alteración o una combinación de ellos. Con los datos disponibles no es posible saber cuál de estos factores ha sido el responsable de estos mayores valores.

## CONCLUSIONES

- La roca de caja es una toba riolítica, constituida por clastos de cuarzo relíctico, con óxidos de hierro que permiten observar las formas y los reemplazos pseudomórficos de los minerales originales. Es abundante el cuarzo secundario.
- La mineralogía determinada en las labores de exploración está caracterizada por una asociación cuarzo - caolinita con zonas ricas en alunita y pirofilita.
- En los diagramas (Ba+Sr) vs. (Ce+Y+La), (TiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vs. (Cr+Nb) y Zr vs TiO<sub>2</sub> se observa que la caolinita de Mina Blancón tiene elevado contenido de Ba + Sr y bajo en Ce+Y+La; Zr y TiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (menores al 1%) lo que indica un origen hipogénico.
- Los valores  $\delta^{18}O$  y  $\delta D$  varían entre 14 y 15,4 ‰ y entre -78 y -84 ‰ respectivamente. Si bien son más altos que para el resto de los yacimientos de origen hidrotermal de la zona, se ubican dentro del campo hipogénico.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur, al CONICET, a la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires y a la Agencia Nacional de Promoción Científica por el apoyo brindado.

## TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Boynton, W.V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. En Henderson P. (ed), Rare earth element Geochemistry. Elsevier: 63-114.
- Cravero M.F., Domínguez E. y Murray H.H. 1991. Valores  $\delta O^{18}$  y  $\delta D$  en caolinitas, indicadores de un clima templado moderado durante el Jurásico Superior-Cretácico Inferior de la Patagonia, Argentina. Revista de la Asociación Geológica Argentina 46: 20-25.
- Cravero, M.F. y Domínguez, E.A. 1999. Origin of sedimentary kaolin in the Neuquén basin, Argentina as determined by oxygen isotopes. Periodico di Mineralogia 68: 213-222.
- Cravero, M.F. y Domínguez, E.A. 2001. Genesis and applications of the Cerro Rubio kaolin



- deposit, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science* 18: 157-172.
- Dill, H., Bosse, R., Henning, H. y Fricke, A. 1997. Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru. *Mineralium Deposita* 32: 149-163.
- Dill, H., Bosse, H. y Kassbohm, J. 2000. Mineralogical and chemical studies of volcanically related argillaceous industrial minerals of the Central American Cordillera (western El Salvador). *Economic Geology* 95: 517-538.
- Galán, E., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A., Aparicio, P. y Márquez, M.G. 2007. Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. *Clay Minerals* 42: 341-352.
- Gouveia, M.A., Prudencio, M.I., Figueiredo, M.O., Pereira, L.C.J., Waerenborgh, J.C., Morgado, I., Pena, T. y Lopes, A. 1993. Behavior of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Évora, Portugal. *Chemical Geology* 107: 293-296.
- Grecco, L.E., Marfil, S.A. y Maiza, P.J. 2012. Mineralogy and geochemistry of hydrothermal kaolins from the Adelita mine, Patagonia (Argentina). *Clay Minerals* 47: 131-146.
- Grim, R. 1968. *Clay mineralogy*. Ed. Mc Graw Hill Book Co. 596 pp. New York.
- Hemley, J. 1959. Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . *American Journal Science* 257: 241-270.
- Labudía, C.H. y Bjerg, E.A. 2001. Grupo Los Menucos. Redefinición estratigráfica del Triásico superior del Macizo Nordpatagónico. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 54: 405-406.
- Maiza, P.J. 1972. Los yacimientos de caolín originados por la actividad hidrotermal en los principales distritos caoliníferos de la Patagonia. República Argentina. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, (inédita), 136 p. Bahía Blanca.
- Maiza, P.J. y Mas, G.R. 1981. Presencia de natroalunita en Mina Equivocada, Río Negro. Su significado. 8° Congreso Geológico Argentino. Actas 4: 285-295, San Luis.
- Maiza, P.J., Marfil, S.A., Cardellach, E. y Zunino, J. 2009. Geoquímica de la zona caolinizada de Mina Estrella Gaucha, Provincia de Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64: 426-432.
- Marfil, S.A., Pieroni, D. y Maiza, P.J. 2000. Dicitita y alunita en mina Blanquita. Los Menucos. (Prov. de Río Negro). 5° Congreso de Mineralogía y Metalogenia MINMET, Actas: 281-286, La Plata.
- Marfil, S.A., Maiza, P.J., Cardellach, E. y Corbella M. 2005. Origen of kaolin deposits in the "Los Menucos" area (Río Negro Province, Argentina). *Clay Minerals* 40: 283-293.
- Marfil, S.A., Maiza, P.J. y Montecchiari, N. 2010. Alteration zonation in the Loma Blanca kaolin deposit, Los Menucos, Province of Río Negro, Argentina. *Clay Minerals* 45: 157-163.
- Michard, A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 745-750.
- Murray H. y Janssen J. 1984. Oxygen isotopes as indicators of kaolin genesis? *Proceedings of the 27th International Geological Congress*, 15: 287-303.
- Pandarinath, K., Dulski, P., Torres Alvarado, I.S. y Verma, S.P. 2008. Element mobility during the hydrothermal alteration of rhyolitic rocks of the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geothermics* 37: 53-72.
- Parsapoor, A., Kahlili, M. y Mackinzadeh, H.A. 2009. The behaviour of trace and rare earth elements (REE) during hydrothermal alteration in the Rangan area (central Iran). *Journal of Asian Earth Sciences* 34: 123-134.
- Savin S. y Lee S. 1988. Isotopic studies of phyllosilicates. En: Bailey S.W. (ed) *Reviews in Mineralogy*, 19, Mineralogical Society of America, Washington D.C.: 189-223.
- Roy, R. y Osborn, E. 1954. The system  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . *American Mineralogist*, 39: 853-995.
- Sheppard S.M.F. y Gilg H.A. 1996. Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals* 31: 1-24.
- Tsuzuki, Y. y Mizutani, S. 1971. A study of rock alteration process based on kinetics of hydrothermal experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 30: 15-33.

Recibido: 6 de agosto, 2013

Aceptado: 9 de diciembre, 2013